

**TETRAFLUOROETHYLENE/PERFLUORO(ALKYL VINYL ETHER) COPOLYMER COMPOSITION**

**Publication number:** JP10001585  
**Publication date:** 1998-01-06  
**Inventor:** FUNAKI ATSUSHI; TAKAKURA TERUO; SAKAI  
NAOKO  
**Applicant:** ASahi GLASS CO LTD  
**Classification:**  
- international: C08L27/18; C08L29/10; C08L27/00; C08L29/00; (IPC1-7): C08L27/18; C08L29/10; C08L27/18; C08L27/22  
- european:  
**Application number:** JP19960152465 19960613  
**Priority number(s):** JP19960152465 19960613

**Report a data error here**

**Abstract of JP10001585**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain excellent surface smoothness by compounding a tetrafluoroethylene/perfluoro(alkyl vinyl ether) copolymer with a modified tetrafluoroethylene polymer having a specified composition and volumetric flow velocity. **SOLUTION:** Water and an organic solvent are put in a reactor, into which a polymerization initiator, a crosslinking fluoro-monomer having at least two reactive double bonds, such as perfluoro(1,4-divinyloxy dibutane), and tetrafluoroethylene (TFE hereinafter) are charged. TFE is continuously introduced therein while heating at a prescribed temperature to react for a prescribed time, thus giving a modified TFT polymer having a molar ratio of TFE units to crosslinking fluoro-monomer units of (99 to 99.999):(1 to 0.001) and a volumetric flow velocity (at 380 deg.C, 20kg/cm<sup>2</sup>) of 0.01-20mm<sup>2</sup>/sec. 100 pts.wt. TFE/ perfluoro(alkyl vinyl ether) copolymer is formulated with 0.05-20 pts.wt. of the modified TFE polymer, and compounded through, e.g. an extruder to give a TFE/perfluoro(alkyl vinyl ether) copolymer composition.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 ( J P )

(12) 公 開 特 許 公 報 ( A )

(11) 特許出願公開番号

特開平10-1585

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月6日

(51) Int.Cl. <sup>a</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 27/18	LES		C 0 8 L 27/18	LES
29/10	LGT		29/10	LGT
// (C 0 8 L 27/18				
27:22)				

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号	特願平8-152465	(71) 出願人	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
(22) 出願日	平成8年(1996) 6月13日	(72) 発明者	船木 篤 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
		(72) 発明者	高倉 輝夫 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
		(72) 発明者	酒井 直子 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
		(74) 代理人	弁理士 泉名 謙治

(54) 【発明の名称】 テトラフルオロエチレン／ペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体組成物

(57) 【要約】

【課題】 広い範囲の混練条件が設定でき、球晶サイズが小さく、表面平滑性に優れた成形体が得られるテトラフルオロエチレン／ペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体（以下PFA）組成物の提供。

【解決手段】 PFA 100重量部に対し、テトラフルオロエチレンと少量の反応性二重結合を2つ以上有する化合物との共重合体である改質テトラフルオロエチレン重合体を0.05～20重量部含む組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】テトラフルオロエチレン／ペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体の100重量部当たり、下記の改質テトラフルオロエチレン重合体を0.05～20重量部の割合で含有する、テトラフルオロエチレン／ペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体と改質テトラフルオロエチレン重合体を含む組成物。

改質テトラフルオロエチレン重合体：テトラフルオロエチレンと反応性二重結合を2つ以上有する架橋性含フッ素単量体との共重合体であって、テトラフルオロエチレンに基づく重合単位と架橋性含フッ素単量体に基づく重合単位とのモル比が99～99.999/1～0.001であり、その容量流速Xが0.01～20mm<sup>3</sup>/秒である共重合体。ただし、容量流速Xは、高化式フローテスターを使用して、温度380℃、荷重20kg/cm<sup>2</sup>で、直径2mm、長さ8mmのノズルから、当該重合体を溶融流出させ、単位時間に流出する重合体の容量である。

【請求項2】架橋性含フッ素単量体が、ペルフルオロ（ジビニロキシアルカン）である請求項1のテトラフルオロエチレン／ペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体組成物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、表面平滑性、耐ストレスクラック性に優れたテトラフルオロエチレン／ペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体（以下、PFAという）成形体を得られるPFA組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】PFAは、耐熱性、耐薬品性、耐溶剤性等が優れ、しかも熱可塑性で容易に成形加工できる高分子材料であることから、近年その特徴を生かしてウェハーキャリアやきわめて高いクリーン度を要求される流体移送のチューブ等の半導体製造装置の部品、容器の内面コーティングの素材、電線被覆材等種々の用途に用いられている。

【0003】PFAは結晶性樹脂であり、溶融成形後の冷却され固化する際に、PFAが再結晶することにより溶融体内に多数の結晶核が生じ、この結晶核を中心に等方向に結晶が生長するが、互いの結晶が境を接することにより生長が止まり、いわゆる球晶が生成する。PFA成形体の表面平滑性はこの球晶の大きさに依存することが知られている。

【0004】従来のPFAは、一般的に球晶が大きく成長し、その結果として成形体の表面に多数の凹凸が発生する。このようなPFAから成形されたチューブでは、内周面に沿って流動する流体に乱流が生じ、このときの輸送抵抗により流体の円滑な輸送が妨げられる。

【0005】例えば、流体の流速が遅いときには表面凹凸部に流れの生じない箇所が発生し、超純水の場合には該部分に流体が長く滞留することにより、該部分にバクテリア等が発生して、流体のクリーン度が損なわれるという問題があった。また、容器の内面コーティング材として使用した場合、大きな球晶を生じた塗膜はストレスクラックを生じやすく耐久性が低下するという問題もあった。

【0006】球晶の大きさは溶融成形後の冷却速度に依存することが知られており、急冷するほど微細な球晶が生成する。しかし、成形方法によっては急冷が不可能な場合がある。例えば、押出成形法により厚肉チューブを得る場合、押出されたチューブを外側から冷却するとチューブ内面は急冷されないため、大きな球晶が生成しチューブ内面の平滑性が劣るという問題がある。

【0007】PFAにペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）含有量の少ないPFA（特開平8-41267）または低分子量のテトラフルオロエチレン重合体（以下、PTFEという）（特開平7-70394）を添加することにより、結晶化特性を改良し、微細な結晶を得る方法が提案されている。添加剤が結晶核となり、この結晶核が多数存在するために結晶が大きく成長する前に隣接の結晶と接するために生長が止まり、球晶サイズが小さくなると考えられる。

【0008】しかし、これらの方法では添加物をPFAと混練する操作条件の設定範囲が狭く、PFAと添加物との混練が弱すぎると混合性が悪くチューブに成形した場合に添加物が塊となって、いわゆるフィッシュアイとなる。また混練が強すぎるとPFAと添加物が均一に混合し、添加物が結晶核の役割をしなくなり球晶サイズを小さくする効果が著しく低下する。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、PFA自体の優れた物性や成形加工性を損なうことなく、球晶サイズが小さい結晶化特性を有し、また、添加物である改質PTFEを広い操作範囲でPFAと混練しても、表面平滑性、耐ストレスクラック性に優れた成形体を与えるPFA組成物を提供する。

【0010】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、PFAの100重量部当たり、下記の改質PTFEを0.05～20重量部の割合で含有する、PFAと改質PTFEとを含む組成物である。

改質PTFE：テトラフルオロエチレンと反応性二重結合を2つ以上有する架橋性含フッ素単量体との共重合体であって、テトラフルオロエチレンに基づく重合単位と架橋性含フッ素単量体に基づく重合単位とのモル比が99～99.999/1～0.001であり、その容量流速Xが0.01～20mm<sup>3</sup>/秒である共重合体。ただし、容量流速Xは、高化式フローテスターを使用して、

温度380℃、荷重20kg/cm<sup>2</sup>で、直径2mm、長さ8mmのノズルから、当該重合体を熔融流出させ、単位時間に流出する重合体の容量である。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明において、PFAの容量流速Yは0.5~100mm<sup>3</sup>/秒であることが好ましい。ただし、容量流速Yは、高化式フローテスターを使用して、温度380℃、荷重7kg/cm<sup>2</sup>で、直径2mm、長さ8mmのノズルからPFAを熔融流出させ、単位時間に流出するPFAの容量である。

【0012】容量流速Yが小さすぎると成形加工性が充分でなく、また大きすぎると強度が低下する。より好ましいPFAの容量流速Yは、1~50mm<sup>3</sup>/秒である。

【0013】PFAにおける共重合成分であるペルフルオロ(アルキルビニルエーテル)は、一般式CF<sub>2</sub>=CFO(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>で表され、PFAの高温での機械的強度が優れる点から、nは0~6の整数であることが好ましい。nが2であるペルフルオロ(プロピルビニルエーテル)が特に好ましい。そして、PFA中のペルフルオロ(アルキルビニルエーテル)に基づく重合単位の含有量は、PFAの成形加工性から1.0~3.0モル%程度が好ましい。

【0014】本発明において改質PTFEは、テトラフルオロエチレンと架橋性含フッ素単量体の共重合体であって、その架橋性含フッ素単量体に基づく重合単位の含有量は0.001~1モル%、テトラフルオロエチレンに基づく重合単位の含有量は99~99.999モル%であり、容量流速Xが0.01~20mm<sup>3</sup>/秒であるPTFEである。架橋性含フッ素単量体に基づく重合単位の含有量が1モル%超では、PFAに混練することが困難になる。また容量流速Xが0.01mm<sup>3</sup>/秒未満でも同様に、PFAに混練することが困難になる。

【0015】また、本発明において反応性二重結合を2つ以上有する化合物としてはペルフルオロ(ジビニロキシアルカン)が、重合性および重合体の熱安定性の点から好ましい。ペルフルオロ(ジビニロキシアルカン)は反応性が高く、テトラフルオロエチレンと共重合することにより架橋構造を形成する。

【0016】本発明の組成物においては、改質PTFEの配合量は、PFAの100重合部当たり0.05~20重合部の範囲から選定される。特に0.5~10重量部程度を含有せしめるのが好ましい。改質PTFEの配合量が少なすぎると球晶サイズを小さくする効果が少なく、一方、多すぎるとPFA組成物の成形加工性が損なわれるため好ましくない。

【0017】本発明の組成物の製造方法としては周知の方法が採用される。あらかじめPFAのペレットと改質PTFE粉末を混合したPFA組成物を単軸または2軸の混練押出機に供給し、改質PTFEの熔融温度以上、

例えば、340~400℃、滞留時間は1~30分、回転数は10~100rpmと広い混練条件で混練する方法、熔融したPFAに改質PTFEを熔融温度以上に加熱して添加し、攪拌しながら混合する方法などが挙げられる。また、混合時に供給されるPFAおよび改質PTFEの形状も特に限定されず、ペレット状、ビーズ状、粉末状などが採用できる。

【0018】本発明の組成物は、球晶サイズが10μm以下の成形体を与え、また、内面粗度が0.3μm以下の押出成形チューブを与える。さらに、比較的遅い冷却速度でも微細な球晶を生成しやすい結晶化特性を有するので、押出成形法により厚肉チューブを成形する場合にも、内面平滑性に優れたチューブが円滑有利に得られる。

【0019】本発明において、球晶サイズ、内面粗度、および結晶化温度は、以下のとおり定義される。

【0020】球晶サイズ：組成物の試料を340℃で厚さ200μmのフィルムに圧縮成形し、続いて冷却プレス機で約5分間で室温付近まで急冷して試験フィルムを作成する。試験フィルムの表面を偏光顕微鏡で観察することにより球晶サイズを測定する。

【0021】内面粗度：単軸押出機を用いて、組成物の試料を380℃で内径8mm、外径10mmのチューブに押出成形し、続いてチューブの外側から水冷して試験チューブを作成する。試験チューブの内面粗度を粗さ計(小坂研究所製のサーフコーダSE-30H：商品名)にて測定する。

【0022】結晶化温度：走査型示差熱量計(DSC)により10℃/分で降温したときの発熱ピークを求め、そのときの温度を結晶化温度とする。

【0023】

【実施例】

【実施例1】脱気した1リットルのオートクレーブに水640g、メタノール10g、ペルフルオロオクタン酸アンモニウム塩1.3g、溶媒のフロリナートFC-43(住友スリーエム社製、商品名)の30g、ペルフルオロ(1,4-ジビニロキシブタン)CF<sub>2</sub>=CFO(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>、OCF=CF<sub>2</sub>の0.35g、テトラフルオロエチレンの23gを仕込み、75℃に保持して、重合開始剤として過硫酸アンモニウム2.5gを添加し、反応を開始させた。

【0024】反応圧力を10kg/cm<sup>2</sup>に保持し、反応中に消費されたテトラフルオロエチレンに見合う量のテトラフルオロエチレンを反応器に連続的に導入した。テトラフルオロエチレン100gを導入した時点で反応を止め、約105gの白色の改質PTFE粉末を得た。この改質PTFEの結晶化温度は315℃、容量流速Xは1.5mm<sup>3</sup>/秒であった。

【0025】つぎに、テトラフルオロエチレン/ペルフルオロ(プロピルビニルエーテル)に基づく重合単位が

98.7/1.3 (モル比)であり、容量流速Yが $2\text{ m}^3/\text{秒}$ であり、結晶化温度が $280^\circ\text{C}$ であるPFAのビーズ状物100重量部と、先に得た改質PTFE粉末の5重量部を、2軸の混練押出機によりシリンダ温度C1/C2/C3/C4/C5/C6/H= $200^\circ\text{C}/350^\circ\text{C}/380^\circ\text{C}/380^\circ\text{C}/380^\circ\text{C}/385^\circ\text{C}/385^\circ\text{C}$ 、フィード量 $20\text{ kg}/\text{時間}$ 、スクリュ回転数 $80\text{ rpm}$ で混練して、PFA組成物のペレットを得た。

【0026】このペレットを圧縮成形により作成した厚さ $200\text{ }\mu\text{m}$ のフィルムの平均球晶サイズは $6\text{ }\mu\text{m}$ であった。押出成形機で作成したチューブ (内径 $8\text{ mm}$ 、外径 $10\text{ mm}$ ) の内面粗度は $0.06\text{ }\mu\text{m}$ であった。シリンダ温度をC1/C2/C3/C4/C5/C6/H= $200^\circ\text{C}/390^\circ\text{C}/390^\circ\text{C}/390^\circ\text{C}/390^\circ\text{C}/395^\circ\text{C}/395^\circ\text{C}$ 、フィード量を $10\text{ kg}$ に変更しても、球晶サイズ、チューブ内面粗度は同じであった。

【0027】【比較例1】ヘルフルオロ (1,4-ジビニロキシブタン) を用いない以外は実施例1と同様にして、テトラフルオロエチレンを重合し、白色PTFE粉末 $103\text{ g}$ を得た。この白色PTFE粉末の結晶化温度は $316^\circ\text{C}$ 、容量流速Xは $2.3\text{ mm}^3/\text{秒}$ であった。

【0028】このPTFE粉末の5重量部と実施例1で

用いたPFAのビーズ状物の100重量部を、2軸の混練押出機によりシリンダ温度C1/C2/C3/C4/C5/C6/H= $200^\circ\text{C}/350^\circ\text{C}/380^\circ\text{C}/380^\circ\text{C}/380^\circ\text{C}/385^\circ\text{C}/385^\circ\text{C}$ 、フィード量 $20\text{ kg}/\text{時間}$ 、スクリュ回転数 $80\text{ rpm}$ で混練して、PFA組成物のペレットを得た。

【0029】このペレットを圧縮成形により作成した厚さ $200\text{ }\mu\text{m}$ のフィルムの平均球晶サイズは $6\text{ }\mu\text{m}$ であった。押出成形機で作成したチューブの内面粗度は $0.06\text{ }\mu\text{m}$ であった。シリンダ温度をC1/C2/C3/C4/C5/C6/H= $200^\circ\text{C}/390^\circ\text{C}/390^\circ\text{C}/390^\circ\text{C}/390^\circ\text{C}/395^\circ\text{C}/395^\circ\text{C}$ 、フィード量を $10\text{ kg}$ に変更したところ、圧縮フィルムの球晶サイズは、 $32\text{ }\mu\text{m}$ であり、押出成形チューブの内面粗度は $0.22\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0030】

【発明の効果】本発明のPFA組成物は、PFA自体の優れた物性や成形加工性を損なうことなく、球晶サイズが小さい結晶化特性を有し、また、添加物である改質PTFEを広い範囲でPFAと混練しても、表面平滑性、耐ストレスクラック性に優れた成形体を与える。